

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-287411

(P2002-287411A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 4	G 0 3 G 9/08	3 7 4 2 H 0 0 5
	3 7 1		3 7 1
	3 7 5		3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-86852(P2001-86852)

(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001.3.26)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 寺尾 雅元

静岡県静岡市用宗巴町3番地1号 株式会

社巴川製紙所化成成品事業部内

(74) 代理人 100074136

弁理士 竹内 守

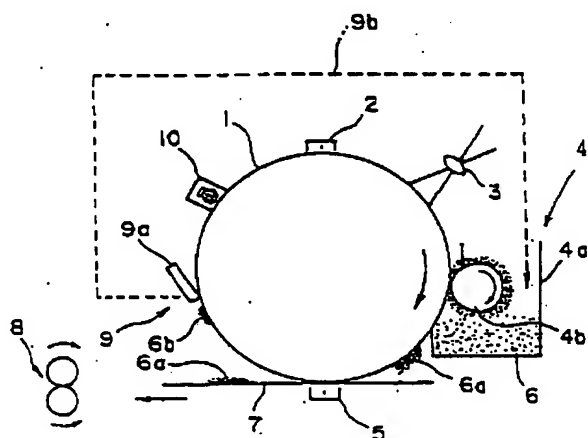
Fターム(参考) 2H005 AA08 CA12 CA26 CB13 EA07

(54) 【発明の名称】 リサイクルシステム用トナー

(57) 【要約】

【課題】 リサイクルシステムを採用した画像形成装置に生じやすい多数枚の繰り返しコピー時での非画線部のカブリと、OPC等の感光体の表面の汚染を防止出来る二成分現像剤用のリサイクルシステムに好適なトナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 結着樹脂及び着色剤を主成分とするトナー粒子の表面に、カルサイト結晶の炭酸カルシウムもしくは多孔性磷酸カルシウムを少なくとも含有する外添剤を付着したことを特徴とするリサイクルシステム用トナー。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 結着樹脂及び着色剤を主成分とするトナー粒子の表面に、カルサイト結晶の炭酸カルシウムもしくは多孔性磷酸カルシウムを少なくとも含有する外添剤を付着したことを特徴とするリサイクルシステム用トナー。

【請求項2】 カルサイト結晶の炭酸カルシウムの粒子形状が立方体であることを特徴とする請求項1に記載のリサイクルシステム用トナー。

【請求項3】 炭酸カルシウムおよび磷酸カルシウムの表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項1もしくは2に記載のリサイクルシステム用トナー。

【請求項4】 疎水化処理がシランカップリング剤もしくはシリコンオイルによる表面処理であることを特徴とする請求項3に記載のリサイクルシステム用トナー。

【請求項5】 外添剤がトナー粒子に対して、0.05～0.5重量%付着していることを特徴とする請求項1に記載のリサイクルシステム用トナー。

【請求項6】 外添剤がカルサイト結晶を呈する炭酸カルシウムとシリカ、もしくは多孔性磷酸カルシウムとシリカの混合物からなることを特徴とするリサイクルシステム用トナー。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はリサイクルシステムを採用した複写機、プリンター又はファックス等の画像形成装置に使用する二成分系現像剤用のトナーに関する。

**【0002】**

【従来の技術】画像形成装置の現像方式に適用される乾式現像剤は、トナーに磁性体であるキャリア（フェライト粉、鉄粉、ガラスビーズ等）が混合された二成分系現像剤と、トナー自身に磁性粉末を担持させた一成分系現像剤とに概ね分けられる。上記いずれの現像剤も、結着樹脂及び着色剤を主成分としており、他に、記録シートへの低温定着性を良好にするためのワックスや、極性

（正帯電か負帯電）を付与するための荷電制御剤等が添加される。トナーは、これら材料が所定の配合で混合された後、熔融混練、粉碎、分級といった工程を経て粉体に製造され、最後に、流動性、帯電性、クリーニング性及び保存性等の制御のために、シリカ、酸化チタン、アルミナ及び各種の樹脂微粒子等の外添剤が付着されて表面処理が施され、最終的に現像剤として供される。ところで、近年の画像形成装置においては、省資源、ランニングコストの低減等を目的として、あるいは廃棄物の規制が厳しくなったことへの対策として、現像装置にトナーを再使用（リサイクル）する機構が付加されたものが提供されている。トナーを再使用するにあたっては、感光体の表面に現像されたトナー画像が記録シートに転写された後に感光体の表面に残存したトナー（トナー画像

の一部）を、クリーニングブレードあるいはファークブラシ等で掻き落とし、そのトナーを現像剤が收容されている現像剤収容器に搬送して未使用の現像剤中に回収するといった方式が一般に採用されている。

【0003】このようなリサイクルシステムにおいては、クリーニング部若しくは専用ボックス等に未転写トナーを回収する通常システムとは異なり、クリーニング部で回収されたトナーを現像部に戻し、再利用するリサイクルシステムでは、初期的には満足な画像特性が得られるが、多数枚のプリントの過程でOPC等の感光体の表面にトナー成分の凝集体が付着することによる感光体汚染が生じ、これによりコピーの画像不良が発生する問題を生じていた。

【0004】このような感光体汚染の防止策として、従来は、磁性粉あるいはアルミナ、酸化チタン等の金属酸化物を研磨剤としてトナー表面に付着する方法が提案されていた。しかしながら、磁性粉は少なからず磁力を有しているためトナー担持体として鉄粉、マグネタイト、フェライト等の磁性キャリアを用いる2成分現像方式ではキャリアの持つ磁力の影響によりトナー表面から引き離され、繰り返し使用により現像剤中で使用磁性粉の濃縮が起こりやすく、トナー帯電を損なうために多数枚プリントの過程でカブリが増大したり、磁性粉濃縮によりOPC等の感光体の表面が過剰に削られ感光体本来の寿命が得られ難いという問題を有するものであった。一方、酸化チタン等の金属酸化物を使用した場合には磁力を有して無いために磁性粉を使用したときに生ずる濃縮現象はなく、感光体表面への適度な研磨作用をも有しているので、感光体表面の汚染の問題はないが、リサイクルされたトナー粒子の表面に使用紙から生ずる紙粉成分の付着に起因するカブリを生じ、実用上満足できるリサイクルシステム用トナーを得ることは出来なかった。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リサイクルシステムを採用した画像形成装置に生じやすい多数枚の繰り返しコピー時での非画像部のカブリと、OPC等の感光体の表面の汚染を防止出来る二成分現像剤用のトナーを提供することを目的とする。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、以下のとおりである。すなわち、請求項1の発明は、結着樹脂及び着色剤を主成分とするトナー粒子の表面に、カルサイト結晶を呈する炭酸カルシウムもしくは多孔性磷酸カルシウムを少なくとも含有する外添剤を付着したことを特徴とし、請求項2の発明は、カルサイト結晶の炭酸カルシウムの粒子形状が立方体であることを特徴とし、請求項3の発明は、前記炭酸カルシウムおよび磷酸カルシウムの表面が疎水化処理されていることを特徴とし、請求項4は、疎水化処理がシランカップリング剤もしくはシリコンオ

イルによる表面処理であることを特徴とし、請求項5は、前記外添剤がトナー粒子に対して、0.05～0.5重量%付着していることを特徴とし、さらに、請求項6の発明は、前記外添剤がカルサイト結晶を呈する炭酸カルシウムとシリカ、もしくは多孔性炭酸カルシウムとシリカの混合物からなることを特徴とする。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のトナーを構成する結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン・アクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂などの公知の熱可塑性樹脂が主に用いられ、定着性などの要求から、これら樹脂をブレンドしてもよい。ガラス転位点(T<sub>g</sub>)としては55～70℃程度がよく、好ましくは60～65℃である。

【0008】本発明のトナーを構成する着色剤としては、公知のものが使用でき、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、アニリンブラック等の黒色着色剤や、その他マゼンタ、イエロー、シアン系顔料や染料、例えばファーンブルー、パーマメントブルー、ニグロシンプルー、フタロシアニン系顔料、ローズベンガル、キサントゲン系顔料、キナクリドン系顔料、モノアゾ系顔料、ジスアゾ系顔料等があげられる。これらの着色剤は、結着樹脂100重量部に対して1～20重量部配合される。

【0009】本発明のトナー粒子には上記結着樹脂、着色剤以外に荷電制御剤やオフセット防止のためのワックス類その他の添加剤を適宜配合することが出来る。該荷電制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩やサリチル酸の金属錯体等の負帯電性荷電制御剤や、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩等の正帯電性荷電制御剤が本発明に適用できる。又、ワックス類は低分子量ポリプロピレンやポリエチレンワックスが適用可能である。

【0010】本発明のトナー粒子は上記材料を所定の配合で混合の後、エクストルーダーや二本ロール等の混練機で熱溶融混練した後粉碎分級して所望の粒度に調整して作成される。尚、本発明のトナー粒子は懸濁重合や乳化重合による重合法により作成することも可能である。次に前記トナー粒子の表面に付着させる外添剤について述べる。

【0011】本発明で使用するカルサイト結晶を呈する炭酸カルシウムとは、石灰石から化学的方法によって生成せしめる沈降炭酸カルシウムが代表例で、平均粒子径が0.2～0.6μmの極小粒径のものが好適である。炭酸カルシウムには、カルサイト、アラゴナイト及びバテライトの同質異像があるが、本発明では、この中でとくにカルサイト結晶が感光体汚染の防止に有効であることを見出したものである。又、カルサイト結晶を呈する炭酸カルシウムの粒子形状には、立方体と紡錘型があるが、本発明の請求項2で特定したように本発明では立方体の形状が感光体汚染の防止にとくに有効である。

【0012】本発明で特定する多孔性炭酸カルシウムは、炭酸カルシウム質の焼結体であって、例えば特開平3-16906号、特公平4-44606号及び特開平9-25108号に記載の多孔性ヒドロキシアパタイト微粒子や、第三炭酸カルシウム、β-炭酸三カルシウム及び炭酸8カルシウム等のヒドロキシ系以外の多孔性アパタイト微粒子が本発明に使用される。

【0013】このうち多孔性ヒドロキシアパタイト微粒子について詳述するならば、これはCa/Pの原子比が1.4～1.8のCa<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)の化学式を有し、電子顕微鏡で測定した平均粒子径が0.2～2μmのものが好適に使用される。又、その製造方法は、例えば、特定の炭酸カルシウムの水懸濁液分散体と炭酸の希釈水溶液及び／又は特定の炭酸2水素カルシウムの水懸濁液分散体及び／又は特定の炭酸水素カルシウム2水塩の水懸濁液分散体を混合し、熟成及び乾燥の工程を経て本発明に供する多孔性炭酸カルシウムを得ることが出来る。

【0014】本発明においては、請求項3および4にて特定するように、前記カルサイト結晶を呈する炭酸カルシウム及び多孔性炭酸カルシウムは、トナーの帯電性を維持するためにシランカップリング剤もしくはシリコンオイルで疎水化処理されていることが好ましい。又、上記カルサイト結晶を呈する炭酸カルシウム及び多孔性炭酸カルシウムからなる外添剤はトナー粒子に対して、0.05～0.5重量%付着していることが好ましい。0.05%未満では本発明の課題を達成できないし、一方、0.5%を超えて大きいと多数枚の連続コピーの過程でトナー粒子から脱離し安定した帯電性を維持できないおそれがあるので好ましくない。又、本発明の外添剤にはトナーの流動性を向上するために疎水性シリカを併用することが好ましい。

【0015】この場合の疎水性シリカは、親水性シリカをシラン系及び／又はチタン系カップリング剤やシリコンオイルの如きポリシロキサン等により疎水化してあればよく、好ましい疎水化度はメタノールウエッタビリティ値で50以上であり、例えば日本アエロジル社から上市されている商品名「R-972」等が使用できる。

【0016】本発明において、トナー粒子の表面に前記特定の外添剤を付着させるとは、該トナー粒子と外添剤を所定の配合比にて配合し、ヘンシェルミキサー等の攪拌機に装填して攪拌し、トナー粒子の表面に前記特定の外添剤をまぶした状態で付着してもよいし、両者を「ナラハイブリダイザー」等の表面改質機に装填し攪拌して、トナー粒子の表面に前記特定の外添剤の少なくとも一部を埋没した状態で固着しても良い。

【0017】本発明のトナーは、二成分系現像剤に適用されるので、フェライト、マグネタイト粒子、鉄粉等の磁性体からなるキャリアと混合された上で、以下に述べる画像形成装置の現像剤収容器に投入される。

【0018】次に本発明のトナーが適用されるリサイクルシステムの画像形成装置を図面を参照して説明する。

【0019】図1は、複写機の画像形成手段を概念的に示している。図中1は矢印方向に回転する感光体ドラム（感光体）であり、この感光体ドラム1の周囲には、その回転方向にしたがって、コロナ帯電器2、光学系3、二成分系現像剤6を収容する現像剤収容器4a及び現像スリーブ（現像体）4b、コロナ転写器5、クリーニングブレード9a、除電手段10がこの順に配置されている。記録シート7は、図中右側から搬送されて感光体ドラム1とコロナ転写器5との間を通過するようになっており、搬送先には加熱・加圧方式の定着ローラ対8が配置されている。クリーニングブレード9aは、転写後に感光体ドラム1の表面に残存するトナー（トナー画像の一部：回収トナー）6bを掻き落とすものであり、その掻き落とされたトナー6bは、回収搬送路9bを経て現像剤収容器4aに戻されるようになっている。この場合、クリーニングブレード9aと回収搬送路9bとによりトナー回収手段9が構成され、この回収手段9と、現像剤収容器4a及び現像スリーブ4bとの組み合わせにより、現像装置4が構成されている。

【0020】この画像形成手段による画像形成工程は、次のとおりである。まず、コロナ帯電器2のコロナ放電により、回転する感光体ドラム1の表面が一様に帯電され、次に、光学系3の露光により感光体ドラム1の表面に静電潜像が形成される。現像スリーブ4bは現像剤収

容器4aに収容されている現像剤6を吸着しながら回転し、その現像剤6中のトナーが、感光体ドラム1の表面に形成された静電潜像に逆極性作用で吸着される。これにより、静電潜像はトナー画像6aとして可視像化される。次に、記録シート7が感光体ドラム1とコロナ転写器5との間に搬送されてトナー画像6aに重ねられ、その裏面からコロナ転写器5により転写電荷が与えられることにより、記録シート7上にトナー画像6aが転写される。この後、記録シート7は定着ローラ対8の間を通過し、その際に、トナー画像6aが記録シート7上に定着される。一方、記録シート7に転写されずに感光体ドラム1の表面に残存したトナー6bはクリーニングブレード9aにより掻き落とされ、これにより感光体ドラム1の表面は清浄化され、この際、除電手段10で除電される。クリーニングブレード9aにより掻き落とされたトナー6bは、回収搬送路9bを経て現像剤収容器4aに戻され、再び使用される。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を詳述する。材料の配合部数は全て重量部であり、又、%は全て重量%である。

【0022】＜トナー粒子の作成＞下記配合からなる材料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱熔融混練の後、ジェットミルにて粉碎しその後乾式分級機で分級して個数平均粒子径が $9.5\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

・ スチレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂 (三井化学社製、商品名：CPR-100)	92部
・ ポリプロピレンワックス (三洋化成工業社製、商品名：ビスコール330P)	3部
・ 正帯電性荷電制御剤 (オリエント化学工業社製、商品名：BONTRON N-04)	2部
・ カーボンブラック（三菱化学社製、商品名：#40）	5部

#### 【0023】実施例1

前記トナー粒子に対して、シリコンオイルにて表面を疎水化処理した立方体形状であって、かつ平均粒子径が $0.35\mu\text{m}$ のカルサイト結晶型炭酸カルシウムを0.2%となるように混合してヘンシェルミキサーに入れ、攪拌羽根の周速が $40\text{m/s}$ の条件にて5分間混合した後、正帯電性シリカ（クラリアント社製、商品名：HV-K-2115）を該トナー粒子に対して0.3%となるよう投入し、再度2分間混合して本発明によるリサイクルシステム用トナー（試料A）を作成した。

#### 【0024】実施例2

炭酸カルシウムの代わりにシリコンオイルにて表面を疎水化処理した、平均粒子径が $0.31\mu\text{m}$ の多孔性炭酸カルシウム微粒子を使用した以外は、実施例1と同様にして本発明によるリサイクルシステム用トナー（試料B）を作成した。

#### 【0025】実施例3

多孔性炭酸カルシウム微粒子の量を0.05%としたこと以外は、実施例2と同様にして本発明によるリサイクルシステム用トナー（試料C）を作成した。

#### 【0026】実施例4

炭酸カルシウムの量を0.5%とした以外は、実施例1と同様にして本発明によるリサイクルシステム用トナー（試料D）を作成した。

#### 【0027】実施例5

炭酸カルシウムの平均粒子径を $0.22\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして本発明によるリサイクルシステム用トナー（試料E）を作成した。

#### 【0028】実施例6

炭酸カルシウムの平均粒子径を $0.58\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして本発明によるリサイクルシステム用トナー（試料F）を作成した。

#### 【0029】比較例1

外添剤として炭酸カルシウムを使用することなく、正帯

電性シリカのみを使用したこと以外は、実施例1と同様にして比較用のリサイクルシステム用トナー（試料G）を作成した。

#### 【0030】比較例2

立方体形状であって、かつ平均粒子径が $0.35\mu\text{m}$ のカルサイト結晶型炭酸カルシウムの代わりに、球形状であって、平均粒子径が $0.39\mu\text{m}$ のバテライト結晶型炭酸カルシウムを使用した他は、実施例1と同様にして比較用のリサイクルシステム用トナー（試料H）を作成した。

【0031】上記実施例1～6および比較例1～2の各トナーを、平均粒子径が $60\mu\text{m}$ の正帯電用フェライトとトナー濃度が5%となるよう配合し、Vブレンダーにて混合して二成分系現像剤を作成した。

【0032】次に該二成分系現像剤を図1の機構を有す

るリサイクルシステム複写機（30CPM、有機感光体内蔵）に投入し、 $20\sim 24^{\circ}\text{C}/55\sim 65\%\text{RH}$ の環境にて連続コピーを行い、初期と10,000枚コピー後の画像濃度、カブリ、トナーの帯電量及び感光体表面の汚染状態を評価した。通紙時の原稿はA4黒比6%のものを使用した。その結果を、表1に示す。表1において、画像濃度はマクベス社の反射濃度計（RD-914型）でベタ画像を測定した値であり、カブリは日本電色社製の色差計（ZE2000型）で非画線部を測定した値であり、帯電量はブローオフ式摩擦帯電量測定装置によるものであり、又、感光体表面の汚染状態は視覚判定によりフィルミングの発生や、傷の状態を評価したものである。

#### 【0033】

【表1】

	画像濃度		カブリ		帯電量( $\mu\text{c/g}$ )		感光体表面 の汚染状態
	初期	10,000枚	初期	10,000枚	初期	10,000枚	
実施例1	1.39	1.38	0.43	0.51	21.3	19.4	無し
実施例2	1.38	1.36	0.35	0.43	20.9	18.6	無し
実施例3	1.37	1.38	0.49	0.55	20.2	18.3	無し
実施例4	1.40	1.41	0.65	0.71	18.6	17.9	無し
実施例5	1.38	1.37	0.42	0.56	21.0	19.9	無し
実施例6	1.40	1.39	0.58	0.62	19.8	18.6	無し
比較例1	1.38	1.43	0.41	1.53	22.6	14.3	2,000枚で汚染
比較例2	1.39	1.37	0.46	0.52	20.6	19.5	4,000枚で汚染

【0034】表1から明らかな通り、本発明による実施例1～6のトナーは、コピーの初期から10,000枚の連続コピーを通じて画像濃度、カブリ及び帯電量のいずれも実用上問題のない安定した特性を維持し、且つ感光体表面の汚染を生ずることがなかった。これに対して比較例1は10,000枚のコピー後に帯電量が大幅に低下し、カブリの増大が見られたのみでなく、2,000枚目で感光体表面にトナーの凝集に起因する汚染が観察され、又、比較例2では4,000枚目で感光体表面にトナーの凝集に起因する汚染が観察された。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明によれば、従来のリサイクルシステム用トナーとは異なり、磁性粉を使用せず、又、金属酸化物も使用することなく、それら従来の技術の欠点を解消し、画像形成装置に生じ易い多数枚コピーの繰返しでの非画線部のカブリと、OPC等の感光体表面の汚染を防止できる二成分系現像剤用のリサイクルシステムに好適なトナーを提供することができる。

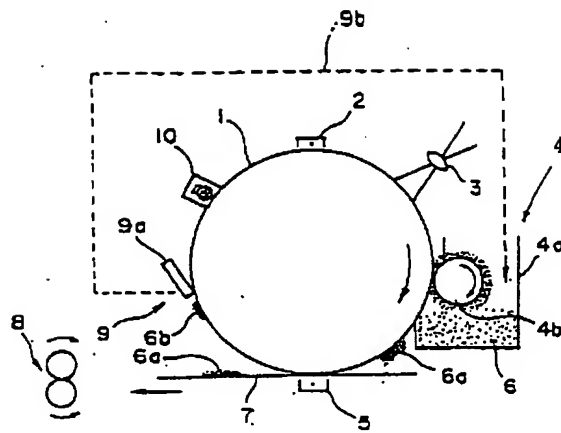
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる複写機の概略説明図

#### 【符号の説明】

- 1 感光体ドラム
- 2 コロナ帯電器
- 3 光学系
- 4 a 現像剤収容器
- 4 b 現像スリーブ
- 5 コロナ転写器
- 6 二成分系現像剤
- 6 a トナー画像
- 6 b 残存したトナー
- 7 記録シート
- 8 定着ローラ対
- 9 回収手段
- 9 a クリーニングブレード
- 9 b 回収搬送路

【図1】



**TONER FOR RECYCLE SYSTEM**

Patent Number: JP2002287411  
Publication date: 2002-10-03  
Inventor(s): TERA0 MASAMOTO  
Applicant(s): TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2002287411  
Application Number: JP20010086852 20010326  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner suitable for the recycle system for a two- component developer which can prevent the fog in a non-picture part caused by repeated copying on a great number of paper sheets which is easily caused in an image forming device using a recycling system and can prevent contamination on the surface of a photoreceptor such as an OPC(Organic PhotoConductor) or the like.

**SOLUTION:** The toner for a recycling system contains an external additive containing at least calcium carbonate of a calcite crystal state or porous calcium phosphate on the surfaces of toner particles essentially comprising a binder resin and a coloring agent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2